

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—146889V

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 41 M 5/00

D 21 H 3/56

3/78

識別記号

庁内整理番号

7381—2H

7921—4L

7921—4L

⑬ 公開 昭和59年(1984) 8月22日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ インクジェット記録用紙

1号三菱製紙株式会社中央研究  
所内

⑯ 特 願 昭58—21011

⑰ 出 願 人 三菱製紙株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983) 2月10日

東京都千代田区丸の内三丁目4 ...  
番2号

⑲ 発 明 者 宮本成彦

⑳ 代 理 人 本木正也

東京都葛飾区東金町一丁目4番

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

インクジェット記録用紙

## 2. 特許請求の範囲

① 繊維状物質及び填料から成る記録用紙に於いて、該填料が合成無定形シリカであり、該記録用紙にジシアングリアミドホルマリン縮合物を含むことを特徴とするインクジェット記録用紙。

② 該記録用紙中に重量%で合成無定形シリカを10%以上含む特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用紙。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はインクを用いて記録する記録用シートに関するものであり、特にシート上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明でインクの吸収速度が速く、かつインクのにじみが少ない、多色記録に適したインクジェット記録用シートに関するものである。

近年、インクジェット記録方式は高速、低騒音多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい及び現象、定着が不変である等の特徴として、漢字を含む各種図形及びカラー画像等のハードコピー装置をはじめ、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して遜色なく、作成部数が少ない場合には通常の製版方式によるより安価なことからインクジェット記録方式を多色印刷やカラー写真印刷用の分野にまで応用する試みがなされている。

一般の印刷に使用される上質紙やコート紙及び写真印刷紙のベースとして使用される、いわゆるバライタ紙等はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録用に使用した場合、インクが長時間表面に残り、装置の一部に触れたり取扱い者が触れたり、連続して排出されたシートが重なったりして、記録面がこすりされた場合、残留インクで画像が汚れる。また、高密度画像部や多色記録で同一の場所に3～4色のインクドット

が重なった場合は、インクの量が多く、インクが吸収されないまま混合し、あるいは流れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録用シートとしては、濃度の高い、色調の鮮明な画像が得られ、しかもインクの吸収が早くてインクの流れ出しがないことは勿論印刷直後に触れても汚れないことに加えて、該記録用シート面上でのインクドットの横方向への拡散を抑制し、にじみのない解像度の高い画像が得られることを同時に要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの前紙に表面加工用の塗料を湿潤させてなるインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭55-5830号には支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、

- 3 -

膨潤シリカ粉末を塗布したインクジェット記録用紙が特開昭55-51583に開示され、又、特公昭53-790には微粉ケイ酸を塗布した光学読取りバーコード印刷用紙が開示されている。

この様に非膨潤シリカ等の層を表面に設けることにより、インクジェット適性の解像度、色濃度(色彩性)、吸収性、真円性等は大巾に改良されるが、これら非膨潤シリカや微粉ケイ酸、つまり本発明で言う合成無定形シリカは、これを填料として通常の方法で紙層中に抄込んだ場合、表面に層として設けた場合と異り、良好なインクジェット適性は得られない。通常の抄紙工程で使われるバンドや歩留り向上剤等は、大量の合成無定形シリカを添加して抄造した場合、全く効果がなく、かろうじて紙層中に留った合成無定形シリカは微細な粒子であり、繊維表面の各所にちらばってしまい、多量の空隙を紙層中に形成することがないため、インクジェット適性を向上出来ない事がわかった。

本発明者らは、そこで合成無定形シリカの留め

また、特開昭55-51583号では被覆層中の填料として非膨潤シリカを使った例が開示され、特開昭55-146786号には水溶性高分子塗布層を設けたインクジェット記録用紙が開示されている。更に、特開昭55-11829号では2層以上の層構成を有し、最表層のインク吸収性を1.5乃至5.5ミリメートル/分とし、第2層のインク吸収性を5.5乃至60.0ミリメートル/分とすることでインクドットの広がり、吸収速度を調整する方法が開示されている。

しかしながら、特開昭52-58012号に代表されるような技術思想は、インク吸収性のある程度犠牲にして解像度を得ようとするものであり、また特開昭53-49113号に代表されるような技術思想はインク吸収性、解像度はある程度得られるもののインクが紙層深く浸透してしまうことでインク濃度が出にくい欠点を有し、どちらも多色インクジェット記録用紙としては不満足なものである。

そこでこれらの欠点を改良する方法として、非

- 4 -

方を鋭意研究をした結果、合成無定形シリカを大量に含む繊維状物質スラリーに特定のカチオン性樹脂を加えることによってファインのゼータポテンシャルをゼロ前後にコントロールし、アニオン性歩留り向上剤で凝集させて留めることによって合成無定形シリカを紙層中に適当な大きさの凝集塊として留めることに成功し良好なインクジェット適性が得られることを見出し、本発明を成したものである。

以下に本発明について詳細に説明する。本発明で使用する繊維状物質は木材パルプを主体とするものであるが、必要により合成パルプ、合成繊維等を併用することも可能である。

本発明で使用する合成無定形シリカとは、乾基基準でSiO<sub>2</sub> 93%以上、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約1%以下、Na<sub>2</sub>O 約5%以下の湿式法による微粉シリカ、いわゆるホワイトカーボンやシリカゲル、乾式法による超微粉シリカ等である。この合成無定形シリカは印刷用紙のインク裏抜け等を防止する目的で填料として使用されることがあるが、この場合の添加率

は紙中灰分として数重量%どまりであり、通常は1~2%である。本発明では、合成無定形シリカが紙中灰分として10重量%以上、好ましくは15~30%、より好ましくは18~25%とすることが必要である。

更に本発明では、ジシアンジアミドホルマリン縮合物を添加する必要がある。ジシアンジアミドホルマリン縮合物は排水処理剤や染料媒染剤として知られているものであるが、これを合成無定形シリカを大量に含むパルプスラリーにパルプ乾燥重量%に対し0.2~2重量%、好ましくは0.4~1重量%添加することにより、合成無定形シリカのゼータポテンシャルをゼロ付近にすることが出来、これによって該填料の凝集力をコントロールして適度な大きさの凝集塊として紙層中に留めるようにするためのものである。この場合、ジシアンジアミドホルマリン縮合物の他にカチオン性澱粉やアニオン性の歩留り向上剤を併用することは何らさしつかえないし、場合によっては更にインクジェット適性を向上させることが出来る。

- 7 -

縮合系樹脂は染料の耐光性をあまり低下させずに耐水性を付与出来、優れたインクジェット記録用紙を得ることが出来る。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

以下に実施例中の諸物性値の測定方法を示す。

#### (1) ドット径

インクジェットプリンターR-180(小西六製)を用いて、テストパターンを打ち、網点面積計測装置(日本レギュレーター製ビューバック75Ⅱ)を用いて、ドット面積を測定し、真円を仮定して平均ドット径を求めた。(μm)

#### (2) 色濃度

カラーインクジェットプリンターでマゼンタ、シアン、イエロー、ブラックの4色をベタ印字し、その色濃度をマクベスデンシトメーターRD514で測定した。

ただし、カチオン性澱粉以外のいわゆる凝結強力剤と言われるポリアミドエビクロルヒドリン樹脂やポリエチレンイミン及び3級、4級化した変性ポリアクリルアミド樹脂等は、ゼータポテンシャルをゼロ付近にする能力はあるが、インクジェット記録で使用するインク染料の耐光性を低下させるものがあり、好ましくない。

上に述べた如く、繊維状物質に合成無定形シリカ、ジシアンジアミドホルマリン縮合系樹脂及び必要に応じて、紙力向上剤、歩留り向上剤、着色剤等を加えたスラリーから、通常の長網抄紙機で抄造し、更に、通常抄紙時に使用されているサイズプレス装置等を用いて、酸化澱粉、ポリビニルアルコール等を付与して製造することも出来る。このようにして製造された本発明による記録用紙は、ジシアンジアミドホルマリン縮合系樹脂により適度な凝集塊になって紙層中に留った多量の合成無定形シリカによって、インクドットの拡がりや抑制し、更に充分なインク吸収能力を持たせることが出来る。更にジシアンジアミドホルマリン

- 8 -

#### (3) 耐水性

色濃度を測定したと同じサンプルの1部を30℃の水に3分間浸漬し、浸漬前後の色濃度をマクベスデンシトメーターRD514で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の尺度とした。

数値が高い程、耐水性が良好である。

#### (4) 耐光性

色濃度を測定したと同じサンプルの一部をキセノンロングライフ、フェードメーターFAL-25X-HOL(スガ試験機製)にかけて、テスト前後の色濃度を測定し、テスト後の濃度をテスト前の濃度で除した百分率を耐光性の尺度とした。数値が高い程耐光性が良好である。

## 実施例 1

加水度350mlのLBKP70部及び加水度400mlのNBKP30部からなるパルプスラリー中に、合成無定形シリカ（日本シリカ製ニップシールLP）40部、ジシアンジアミドホルマリン縮合系樹脂（日本カーバイド製、ニカフロックD1000）0.5部を添加し、アニオン性増粘剤を0.01部添加して長網抄紙機で常法通り70g/m<sup>2</sup>の坪量の紙を抄紙した。抄紙機の途中に設けたサイズプレス装置では濃度2%の酸化澱粉（日本食品製、M83800）を付着させた。

抄造したインクジェット記録用紙の紙中灰分は20.6%であった。

また比較のために、上記合成無定形シリカを各々、軽質炭酸カルシウム（白石工業製PO）、合成ゼオライト（ヒューバー製ゼオレックス178）、重質炭酸カルシウム（三共硝粉製エスカロン#200）、クレー（ジークライト工業製8X）、合成有機填料（タバカイギー製、パー

ゴバックM2）及び焼成カオリン（エンゲルハート製アンシレックス）に置き換えた他は実施例1と全く同様に抄造して比較用紙とした。

これらの用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

表1から実施例の合成無定形シリカを抄込んだ記録用紙はドット径が小さく、しかも色濃度が全て最も高い数値を示している。それに対して、填料を他のものに換えた比較例はドット径の比較的小さい合成ゼオライト、合成有機填料、焼成カオリンを抄込んだものは色濃度が悪く、（低い）、逆に色濃度の良好なものはドット径が大きく（解像度が悪くなる）、インクジェット用紙としては、不適切である。

-11-

表 1

項目 用紙	抄 込 み 填 料	ドット 径 μm	色 濃 度			
			M マゼンタ	O シアン	Y イエロー	B ブラック
			Q.D.	Q.D.	Q.D.	Q.D.
実施例1	合成無定形シリカ	255	0.96	1.21	0.97	1.06
比較例1	軽質炭酸カルシウム	312	0.92	1.20	0.85	0.99
2	合成ゼオライト	285	0.85	1.09	0.78	0.93
3	重質炭酸カルシウム	356	0.96	1.19	0.94	1.07
4	クレー	322	0.86	1.09	0.82	0.98
5	合成有機填料	268	0.77	1.02	0.61	0.84
6	焼成カオリン	297	0.81	1.02	0.70	0.90

-12-

## 実施例 2

加水度350mlのLBKP70部及び加水度400mlのNBKP30部からなるパルプスラリー中に、合成無定形シリカ（日本シリカ製、ニップシールN8）を5～80部カチオン澱粉（王子ナショナル製OatoF）1部及びジシアンジアミドホルマリン縮合物（ハマノ工業製セトラミン）を0.5部添加し、常法により長網抄紙機で坪量60g/m<sup>2</sup>に抄紙し、サイズプレスで2%ポリビニルアルコール（クラレ製PVA117）を付与して、合成無定形シリカの紙中灰分が異なる7種類の記録用紙を得た。

比較例として填料を全く添加しないものを同様に抄造した。これらの用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表2に示す。

表2から明らかなように、合成無定形シリカの紙中灰分は多い程ドット径は小さく、つまり解像度が良好になり、色濃度の低下も少なく実用的であることが認められる。また30%以上になるとインクジェット適性は良好であるが紙

力が極端に低下するし、填料コストも高くつく  
欠点が目立ってくる。

表 2

項目 用紙	紙中 灰分 %	ドット 径 μm	色 濃 度				裂 断 長 Ka
			マゼンタ	シアン	イエロー	ブラック	
			O. D.	O. D.	O. D.	O. D.	
比較例 7	0.20	397	0.95	1.18	0.89	1.08	4.6
実施例 2	8.3	320	0.95	1.18	0.89	1.07	4.1
3	12.0	281	0.94	1.16	0.88	1.03	3.5
4	15.7	265	0.91	1.12	0.82	0.99	2.8
5	18.8	253	0.91	1.10	0.81	0.97	2.5
6	24.5	250	0.90	1.09	0.80	0.96	2.3
7	29.0	245	0.89	1.07	0.78	0.96	1.9
8	36.8	242	0.86	1.05	0.75	0.95	1.0

-15-

## 実施例 3

水度 350 ml の L B K P 80 部、水度 400 ml の N B K P 20 部から成るパルプスラリーに合成無定形シリカ（コフランケミカル製ゼオシール 1000V）40 部、ジシアンジアミドホルマリン縮合物（日本カーバイド製、ニクロック D 1000）0.1～3 部を添加し、常法により長網抄紙機で坪量 70 g/m<sup>2</sup> になるように抄紙し、サイズプレス装置で酸化澱粉（日本食品製、M 83800）の 3% 濃度液を付着させて記録用紙を得た。

また比較のために、ジシアンジアミドホルマリン縮合物に替えて、ポリアミドエビクロロヒドリン樹脂（ディックハーキュレス製、カイメン 557）、ポリエチレンイミン（D A 8 F 製、ポリミン P）を各々 1 部宛添加したもの及び全く添加をしないものについて、他は実施例 3 と全く同様に抄造して比較用紙を得た。

これらの用紙についてインクジェット記録適性を測定した結果を表 3 に示す。

-17-

-16-

表 3 から明らかなように、合成無定形シリカとジシアンジアミドホルマリン縮合物を併用した実施例に於いては、紙中灰分も高く、ドット径も小さくなり、又、インクジェット用紙として大切な耐光性をそれほど低下させることなく耐水性が充分改良されていることが解る。それに対し、ジシアンジアミドホルマリン縮合物を添加しないと耐水性悪く、又、湿潤強力剤を添加した場合は耐水性改良効果が劣っていたり耐光性が極端に悪くなっていることがわかる。従って、合成無定形シリカとジシアンジアミドホルマリン縮合物を併用した系のみが総合的にインクジェット適性を改良出来、極めて優秀な記録用紙を提供出来る。

-501-

-18-

表 3

項目 用紙	内添樹脂		紙中 灰分 %	ドット 径 mm	耐水性		耐光性	
	種 類	量 (対ミ ルプ) %			マゼンタ	イエロー	シアン	イエロー
					%	%	%	%
比較例8	な し	—	12.0	346	30	13	92	90
実施例9	ジソアミト ミトホルマリ ン縮合物	0.1	18.5	318	63	26	94	89
“ 10	“	0.2	20.1	291	70	48	95	89
“ 11	“	0.5	21.2	289	85	61	98	88
“ 12	“	1.0	21.8	282	95	72	98	88
“ 13	“	2.0	20.9	276	96	76	97	86
“ 14	“	3.0	19.8	273	98	79	95	85
比較例9	ポリアミトエ ピクロルヒド リン樹脂	1.0	13.6	340	44	15	94	29
“ 10	ポリエチレン イミン	1.0	20.2	300	96	70	89	26